

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-24244

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月2日

G 03 C 1/34
 // C 07 D 235/04
 235/22

7915-2H

7166-4C

7166-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭60-164875

⑰ 出 願 昭60(1985)7月24日

⑱ 発 明 者 坂 本 英 一 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 金 子 豊 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 二 宮 英 隆 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 社

明 細 書

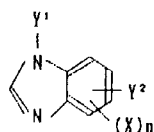
1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

ハロゲン化銀乳剤層又はその隣接層中に下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔I〕



〔式中、Y¹は水素原子、R¹、-COR²又は-SO₂R³を表わし、R¹、R²及びR³は各々脂肪族基又は芳香族基を表わす。Y²は水素原子、-NHR⁴、-NHCOR⁵又は-NHSO₂R⁶を表わし、R⁴、R⁵及びR⁶は各々脂肪族基又は芳香族基を表わし、R⁴は水素原子をも表わす。但し、Y¹とY²が同時に水素原子であることはなく、

またR⁴が水素原子のときY¹はR¹、-COR²又は-SO₂R³である。Xはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はシアノ基を表わし、nは0、1又は2を表わす。〕

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、特に感光材料の経時保存中に於けるカブリの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

〔従来の技術〕

ハロゲン化銀写真感光材料は、露光されなくても現像し得る核の存在に基因してカブリを生じる傾向があり、特に経時保存中にカブリの発生によって感度の減少、或は階調の劣化などを招く場合が極めて多い。

このような好ましくない現象をできるだけ少なくすることが望ましいことから、従来からカブリ防止剤、或は安定剤等をハロゲン化銀乳剤に添加

することが知られている。例えば米国特許第2,403,927号、同3,804,633号、特公昭39-2825号などに記載の1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール類、或は4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンなどがカブリ抑制剤として用いられてきた。

しかしながら、これらの化合物は経時保存時のカブリ抑制効果が必ずしも充分でなく、また感度低下や、階調の軟化をまねくなどの欠点があった満足するまでに至っていない。

また、カラー感光材料の場合には、経時保存性の改良を意図して用いるカブリ抑制剤がハロゲン化銀乳剤に必要以上に強く吸着して、現像処理過程での脱銀を遅らせたりする弊害が少なくなかった。

【発明の目的】

従って、本発明は上記の実情に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、ハロゲン化銀写真感光材料の経時保存中に於ける写真性能の劣化を防止し、特にカブリの発生を抑制したハロゲン

化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、現像抑制にもとづく感度の低下や階調の軟化を招く恐れのないカブリ抑制剤を含有したハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

本発明の第3の目的は、感光材料の現像時に溶出する抑制剤にもとづく現像抑制のない安定した現像性が得られるハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

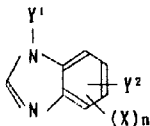
本発明の第4の目的は、カラー現像処理過程での脱銀性を阻害したりすることがなく、カブリの発生が抑制されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【発明の構成】

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀乳剤層又はその隣接層中に下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

以下余白

一般式〔I〕



式中、Y¹は水素原子、R¹、-COR²又は-SO₂R³を表わし、R¹、R²及びR³は各々脂肪族基又は芳香族基を表わす。Y²は水素原子、-NHR⁴、-NHCO R⁵又は-NHSO₂R⁶を表わし、R⁴、R⁵及びR⁶は各々脂肪族基又は芳香族基を表わし、R⁴は水素原子をも表わす。但し、Y¹とY²が同時に水素原子であることはなく、またR⁴が水素原子のときY¹はR¹、-COR²又は-SO₂R³である。Xはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はシアノ基を表わし、nは0、1又は2を表わす。

以下、本発明について詳述する。

上記一般式〔I〕において、R¹～R⁶で表わされる脂肪族基としては炭素数1～8(特に1～6)

のアルキル基、炭素数1～8(特に1～6)のアルコキシ基及び炭素数3～8(特に3～4)のアルケニル基が好ましい。

上記アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基は置換基を有するものも含み、好ましい置換基として、例えばヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基(アルカリ金属塩及びアンモニウム塩を含む)、スルホ基(アルカリ金属塩及びアンモニウム塩を含む)及びフェニル基などがあげられる。

具体的には、上記アルキル基及びアルコキシ基のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、シアノエチル基、カルボキシエチル基、スルホプロピル基、ベンジル基などがあげられる。

上記アルケニル基としては具体的にはアリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、4-カルボキシ-2-ブテニル基、6-ヒドロキシ-2-ヘキセニル基などがあげられる。

また、R¹～R⁶で表わされる芳香族基としては

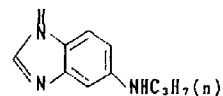
アリール基が好ましく、アリール基としては例えばフェニル基、およびナフチル基があり、アリール基のうちフェニル基が好ましい。

アリール基は置換基を有するものも含み、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 8 (より好ましくは 1 ~ 6) のアルキル基例えばメチル基、エチル基など、ハロゲン原子例えば塩素原子、臭素原子など、ニトロ基、カルボキシ基(アルカリ金属塩及びアンモニウム塩を含む)、アルコキシカルボニル基、スルホ基(アルカリ金属塩及びアンモニウム塩を含む)などがあげられる。

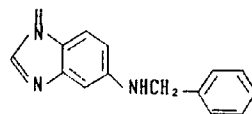
X で表わされるハロゲン原子は例えば塩素原子、臭素原子など、アルキル基は例えば炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基など)、アリール基は例えばフェニル基など、アラキル基は例えばベンジル基など、アルコキシ基は例えばメトキシ基、エトキシ基などである。

次に、本発明に用いられる具体的化合物例を示すが本発明はこれらのみに限定されるものではない。

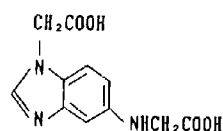
(1)



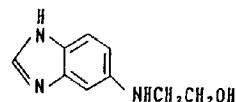
(2)



(3)

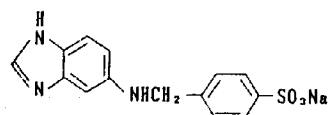
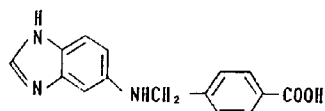


(4)



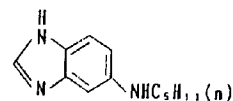
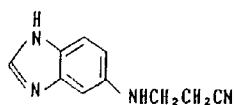
(5)

(9)



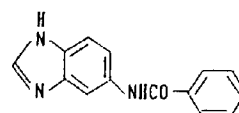
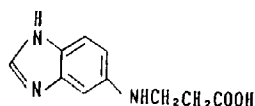
(6)

(10)



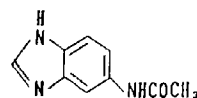
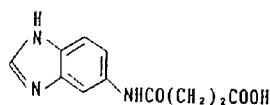
(7)

(11)

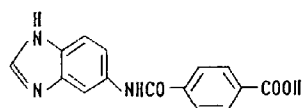


(8)

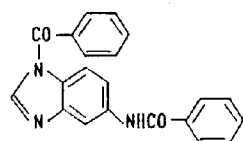
(12)



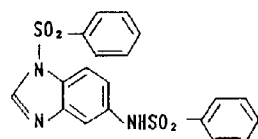
(13)



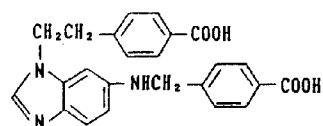
(14)



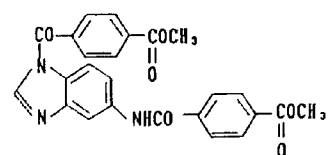
(15)



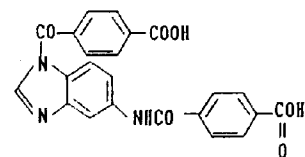
(16)



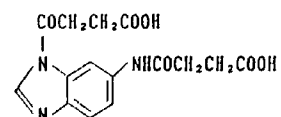
(21)



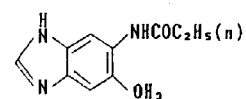
(22)



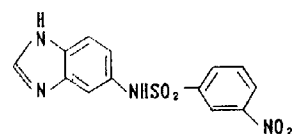
(23)



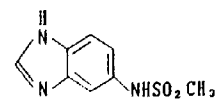
(24)



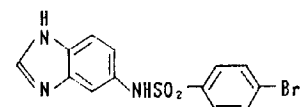
(17)



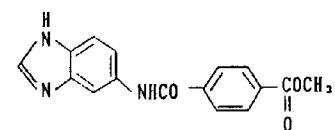
(18)



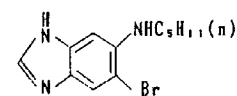
(19)



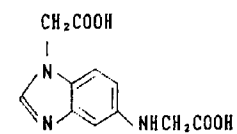
(20)



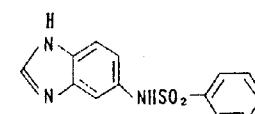
(25)



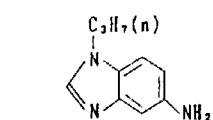
(26)



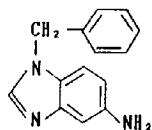
(27)



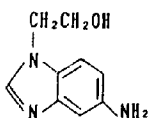
(28)



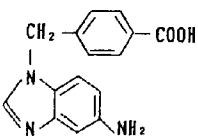
(29)



(30)



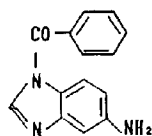
(31)



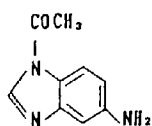
(32)



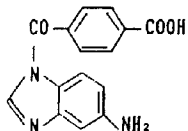
(37)



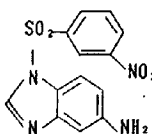
(38)



(39)



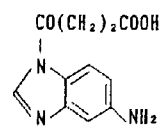
(40)



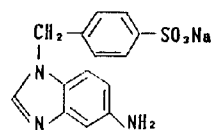
(33)



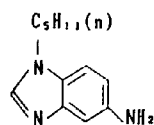
(34)



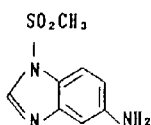
(35)



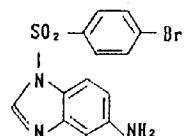
(36)



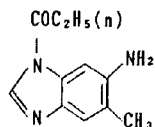
(41)



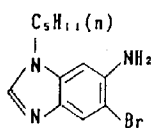
(42)



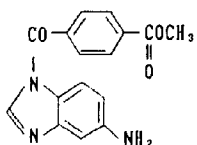
(43)



(44)



(45)



本発明に係る一般式〔I〕で表わされる化合物は、例えばクレーブ・ホフマン(Klave Hofmann)著、イミダゾール・アンド・イッツ・デリバティブズ(Imidazole and Its Derivatives)Part I (1975)p.253(The Chemistry of Heterocyclic Compounds)、大有機化学15、複素環式化合物Ⅱ、小竹無二雄監修、太田正樹著(1958)p.238等に記載された方法で容易に合成することができる。

以下余白

マススペクトル及びNMRスペクトルは例示化合物15の構造を支持していた。

合成例-3(例示化合物27の合成)

合成例-2で得た例示化合物15の化合物19gを100mlのメタノールに溶解し、そのまま撹拌を続ける。その中に10%水酸化ナトリウム水溶液60mlを室温下1時間かけて滴下する。その後さらに30分間撹拌を続けた後、希塩酸で反応液を弱酸性に調整すると結晶が析出する。

結晶を濾取し、水洗を繰り返した後、更に80%メタノール水溶液で再結晶して白色粉末結晶5.5gを得た。

マススペクトル及びNMRスペクトルは例示化合物27の構造を支持していた。

本発明の化合物はハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び該層に隣接する中間層、フィルター層、ハレーション防止層、下塗り層など通常の感光材料に設けられる構成層の少なくとも1層に含有させる。特に好ましい層はハロゲン化銀乳剤層である。

合成例-1(例示化合物8の合成)

5-アミノベンズイミダゾール13.3gを100mlの酢酸エチルに溶解し、そのまま撹拌を続ける。その中に50mlの酢酸エチルに溶解した9.0gの無水コハク酸を室温下3分間で加え、さらに30分間撹拌を続けると次第に白色粉末結晶が析出してくる。析出した結晶を濾取し、80%メタノール水溶液で再結晶して10.5gの目的物を得た。

マススペクトル及び核磁気共鳴スペクトル(NMRスペクトル)は例示化合物8の構造を支持していた。

合成例-2(例示化合物15の合成)

5-アミノベンズイミダゾール13.3gを100mlのピリジンに溶解し、そのまま撹拌を続ける。その中に36gのベンゼンスルホニルクロリドを室温下10分間にわたって加えた後、更に2時間撹拌を続ける。

その後、反応液を氷水400ml中に入れ、析出する結晶を濾取し、メタノールより再結晶して20gの白色粉末結晶を得た。

本発明の化合物の含有量はハロゲン化銀1モル当たり1~1000mg、特に10~700mgが好ましく、ハロゲン化銀乳剤層以外の層に対しては支持体1m²当たり0.1mg~2g特に1mg~1gが好ましい。また、その添加時期はハロゲン化銀乳剤の場合、化学熟成中、化学熟成終了後、及び/又は化学熟成終了後の乳剤塗布前が好ましく、より好ましいのはハロゲン化銀乳剤の化学熟成終了時である。

本発明の化合物は該化合物以外の公知のカブリ防止剤を併用することができる。

以下余白

本発明のハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものをを用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、種粒子をつくった後成長させてもよい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内のpH及び/又はpAgをコントロールしつつ逐次同時に添加することにより生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させても

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、{100}面と{111}面の比率は任意のものが使用できる。又、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤と称する)を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤(単分散乳剤と称する。ここでいう単分散乳剤とは、粒径の分布の標準偏差を平均粒径で割ったときに、その値が

よい。

ハロゲン化銀乳剤は、その製造時に必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いて、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ、粒子の形状、粒子サイズ分布及び粒子の成長速度をコントロールすることができる。

ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び/又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩(錯塩を含む)、ロジウム塩(錯塩を含む)及び鉄塩(錯塩を含む)から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び/又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元剤雰囲気におくことにより、粒子内部及び/又は粒子表面に還元増感核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure 以下RDと略す)17643号Ⅱ項に記載の方法に基づいて行うことができる。

0.20以下のものをいう。ここで粒径は球状のハロゲン化銀の場合はその直径を、球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直径を示す。)を単独又は数種類混合してもよい。又、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める

強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサゾール色素が用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核およびこれらの核に脂環式炭化水素環が融合した核、およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、則ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、

号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げることができる。さらに、赤感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米国特許2,269,234号、同2,270,378号、同2,442,710号、同2,454,629号、同2,776,280号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げることができる。更にまた米国特許2,213,995号、同2,493,748号、同2,519,001号、西独特許929,080号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素を緑感光性ハロゲン化銀乳剤または赤感光性ハロゲン乳剤に有利に用いることができる。

これらの増感色素は単独に用いても良いが、それらの組み合わせを用いても良い。増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は特公昭43-4932号、同43-4933号、同43-4936号、同44-32753号、同45-

キノリン核などである。これらの核は炭素原子上で置換されてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローゲニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

有用な青感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いられる増感色素としては、例えば西独特許929,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号等に記載されたものを挙げることができる。また緑感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米国特許1,939,201号、同2,072,908号、同2,739,149号、同2,945,763号、米国特許505,979

25831号、同45-26474号、同46-11627号、同46-18107号、同47-8741号、同47-11114号、同47-25379号、同47-37443号、同48-28293号、同48-38406号、同48-38407号、同48-38408号、同48-41203号、同48-41204号、同49-6207号、同50-40662号、同53-12375号、同54-34535号、同55-1569号、特開昭50-33220号、同50-33828号、同50-38526号、同51-107127号、同51-115820号、同51-135528号、同51-151527号、同52-23931号、同52-51932号、同52-104916号、同52-104917号、同52-109925号、同52-110618号、同54-80118号、同56-25728号、同57-1438号、58-10753号、同58-91445号、同58-153926号、同59-114533号、同59-116645号、同59-116647号、米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,506,443号、同3,578,447号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号に記載されている。

増感色素とともに用いられる、それ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的

に吸収しない物質であって強色増感を示す物質としては、例えば芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物(例えば、米国特許3,473,510号に記載のもの)、カドミウム塩、アザインデン化合物、含窒素異環基で置換されたアミノスチルベン化合物(例えば、米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの)などがある。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組み合わせは特に有用である。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つことを目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、及び／又は化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

カブリ防止剤、安定剤としては、米国特許第2,713,541号、同2,743,180号、同2,743,181号に記載されたペンタザインデン類、米国特許第2,716,062号、同2,444,607号、同2,444,605号、同2,756,

同3,236,652号、特公昭43-10256号に記載されたカテコール類、特公昭56-44413号に記載されたレゾルシン類、及び特公昭43-4133号に記載された没食子酸エステル等のポリヒドロキシベンゼン類；西独特許第1,189,380号に記載されたテトラゾール類、米国特許第3,157,509号に記載されたトリアゾール類、米国特許第2,704,721号に記載されたベンズトリアゾール類、米国特許第3,287,135号に記載されたウラゾール類、米国特許第3,106,467号に記載されたピラゾール類、米国特許第2,271,229号に記載されたインダゾール類、及び特開昭59-90844号に記載されたポリマー化ベンズトリアゾール類等のアゾール類や米国特許第3,161,515号に記載されたピリミジン類、米国特許第2,751,297号に記載された3-ピラゾリドン類、及び米国特許第3,021,213号に記載されたポリマー化ピロリドン即ちポリビニルピロリドン類等のヘテロ環化合物類；特開昭54-130929号、同59-137945号、同140445号、英国特許第1,356,124号、米国特許第3,575,699号、

147号、同2,835,581号、同2,852,375号、R D 14851号に記載されたテトラザインデン類、米国特許第2,772,164号に記載されたトリアザインデン類、及び特開昭57-211142号に記載されたポリマー化アザインデン類等のアザインデン類；米国特許第2,131,038号、同3,342,596号、同3,954,478号に記載されたチアゾリウム塩、米国特許第3,148,067号に記載されたピリリウム塩、及び特公昭50-40665号に記載されたホスホニウム塩等の4級オニウム塩類；米国特許第2,403,927号、同3,266,897号、同3,708,303号、特開昭55-135835号、同59-71047号に記載されたメルカプトテトラゾール類、メルカプトトリアゾール類、メルカプトジアゾール類、米国特許第2,824,001号に記載されたメルカプトジアゾール類、米国特許第3,397,987号に記載されたメルカプトベンズチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、米国特許第2,843,491号に記載されたメルカプトオキサジアゾール類、米国特許第3,364,028号に記載されたメルカプトチアジアゾール類等のメルカプト置

同3,649,267号等に記載された各種の抑制剤ブレカーサ；米国特許第3,047,393号に記載されたスルフィン酸、スルホン酸誘導体；米国特許第2,556,263号、同2,839,405号、同2,488,709号、同2,728,663号に記載された無機塩類等がある。

ハロゲン化銀乳剤のバインダー(又は保護コロイド)としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

本発明の感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー(又は保護コロイド)分子を架橋させ膜強度を高める硬膜剤を1種又は2種以上用いることにより硬膜することができる。硬膜剤は処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜できる量添加することができるが、処理液中に硬膜剤を加えることも可能である。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には柔軟性を高める目的で可塑剤を添加できる。好ましい可塑剤はRD17643号のⅫ項のAに記載の化合物である。

感光材料の写真乳剤層その他の親水性コロイド層には寸度安定性の改良などを目的として、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

感光材料の乳剤層には、発色現像処理において、芳香族第1級アミン現像剤(例えばp-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カブラーが用いられる。該色素形成カブラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カブラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カブラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カブラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハ

用いられるDIRカブラー及びDIR化合物には、カップリング位に直接抑制剤が結合したものと、抑制剤が2価基を介してカップリング位に結合しており、カップリング反応により離脱した基内での分子内求核反応や、分子内電子移動反応等により抑制剤が放出されるように結合したもの(タイミングDIRカブラー、及びタイミングDIR化合物と称する)が含まれる。又、抑制剤も離脱後拡散性のものとそれほど拡散性を有していないものを、用途により単独で又は併用して用いることができる。

芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カブラー(競合カブラーとも言う)を色素形成カブラーと併用して用いることもできる。

イエロー色素形成カブラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カブラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

ロゲン化銀カラー写真感光材料をつくってもよい。

これら色素形成カブラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカブラーを非拡散化する、炭素数8以上の基を有することが望ましい。又、これら色素形成カブラーは1分子の色素が形成されるために4分子の銀イオンが還元される必要がある4等量性であっても、2分子の銀イオンが還元されるだけでよい2等量性のどちらでもよい。色素形成カブラーには現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像抑制剤、現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が包含される。

これらの中、現像に伴って現像抑制剤を放出し、画像の鮮鋭性や画像の粒状性を改良するカブラーはDIRカブラーと呼ばれる。DIRカブラーに代えて、現像主薬の酸化体とカップリング反応し無色の化合物を生成すると同時に現像抑制剤を放出するDIR化合物を用いてもよい。

マゼンタ色素形成カブラーとしては、本発明外の5-ピラズロン系カブラー、ピラズロベンツイミダゾール系カブラー、開鎖アシルアセトニトリル系カブラー、インダズロン系カブラー等を本発明のカブラーと共に用いることができる。

シアン色素形成カブラーとしては、フェノールまたはナフトール系カブラーが一般的に用いられる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成カブラー、DIRカブラー、DIR化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等のうち、疎水性化合物は固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いて分散することができ、これはカブラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。水中油滴型乳化分散法は、カブラー等の疎水性添加物を分散させる従来公知の方法が適用でき、通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に必要に応じて低沸点、及び／又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン

水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロッジットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド液中に添加すればよい。分散後又は分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。

高沸点溶媒としては現像主薬の酸化体と反応しないフェノール誘導体、フタル酸アルキルエステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル等の沸点150℃以上の有機溶媒が用いられる。

高沸点溶媒と共に、又はその代りに低沸点又は水溶性有機溶媒を使用できる。低沸点の実質的に水に不溶の有機溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ブタノール、クロロホルム、四塩化炭素、ニトロメタン、ニトロエタン、ベンゼン等があり、又水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルイソブチルケト

ン、 β -エトキシエチルアセテート、メトキシグリコールアセテート、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、フェノキシエタノール等が例として挙げられる。

色素形成カプラー、D I Rカプラー、D I R化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等がカルボン酸、スルホン酸のごとき酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入することもできる。

疎水性化合物を低沸点溶媒単独又は高沸点溶媒と併用した溶媒に溶かし、機械的又は超音波を用いて水中に分散するときの分散助剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤を用いることができる。

感光材料の乳剤層間(同一感色性層間及び/又は異なった感色性層間)で、現像主薬の酸化体又

は電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤を用いることができる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させてもよいし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に含有させてもよい。

色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などが好ましく、その具体例は、米国特許第2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、同3,700,453号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同50-156438号、同52-146235号、同55-95948号、同59-5247号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いることができる。

画像安定剤としては、例えばハイドロキノン誘導体、没食子誘導体、フェノール誘導体及びそのビス体、ヒドロキシクマラン及びそのスピロ体、ヒドロキシクロマン及びそのスピロ体、ビベリジン誘導体、芳香族アミン化合物、ベンゾジオキサン誘導体、ベンズジオキサール誘導体、シリコン原子含有化合物、チオエーテル化合物等が好ましい。その具体例として英国特許第1,410,846号、特開昭49-134326号、同52-35633号、同52-147434号、同52-150630号、同54-145530号、同55-6321号、同55-21004号、同55-124141号、同59-3432号、同59-5246号、同59-10539号、特公昭48-31625号、同49-20973号、同49-20974号、同50-23813号、同52-27534号、米国特許第2,360,290号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,710,801号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、同2,816,028号、同3,069,262号、同3,336,135号、同3,432,300号、同3,457,079号、同3,573,050号、同3,574,627号、同3,698,909号、同3,700,455号、同3,764,337号、同3,935,

016号、同3,982,944号、同4,013,701号、同4,113,495号、同4,120,723号、同4,155,765号、同4,159,910号、同4,254,216号、同4,268,593号、同4,279,990号、同4,332,886号、同4,360,589号、同4,430,425号、同4,452,884号等が挙げられる。本発明の感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層は感光材料が摩擦等で帯電する事に起因する放電によるカブリ防止、画像のUV光による劣化を防止するために紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

感光材料の保存中のホルマリンによるマゼンタ色素形成カブラー等の劣化を防止するために、感光材料にホルマリンスカベンジャーを用いることができる。

感光材料の親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤等を含有させる場合に、それらはカチオン性ポリマー等の媒染剤によって媒染されてもよい。

以下余白

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられてもよい。このような染料には、オキシノール染料、ヘミオキシノール染料、スチリル染料、ノロシアニン染料、シアニン染料、アゾ染料等を挙げることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に感光材料の光沢の低減、加筆性の改良、感光材料相互のくっつき防止等を目標としてマット剤を添加できる。

感光材料には滑り摩擦を低減させるために滑剤を添加できる。

感光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加できる。帯電防止剤は支持体の乳剤を積層してない側の帯電防止層に用いてもよく、乳剤層及び／又は支持体に対して乳剤層が積層されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられてもよい。好ましく用いられる帯電防止剤は

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に現像促進剤、現像遅延剤等の現像性を変化させる化合物や漂白促進剤を添加できる。現像促進剤として好ましく用いることのできる化合物はRD17643号のXXI項B～D項記載の化合物であり、現像遅延剤は、17643号のXXI項E項記載の化合物である。現像促進、その他の目的で白黒現像主薬、及び／又はそのプレカーサーを用いてもよい。

感光材料の乳剤層は、感度上昇、コントラスト上昇、又は現像促進の目的でポリアルキレンオキシド又はそのエーテル、エステル、アミン等の誘導体、チオエーテル化合物、チオモルホリン類、4級アンモニウム化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体等を含んでもよい。

感光材料には、白地の白さを強調するとともに白地部の着色を目立たせない目的で蛍光増白剤を用いることのできる。蛍光増感剤として好ましく用いることのできる化合物がRD17643号のV項に記載されている。

RD17643号XIIIに記載されている化合物である。

感光材料の写真乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には、塗布性改良、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止、写真特性(現像促進、硬調化、増感等)改良等を目的として、種々の界面活性剤を用いることができる。

本発明の感光材料に用いられる支持体には、α-オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体)等をラミネートした紙、合成紙等の可撓性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可撓性支持体、ガラス、金属、陶器などが含まれる。

感光材料の親水性コロイド層は必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接に又は支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレ-

ション防止性、摩擦特性、及び／又はその他の特性を向上するための1層以上の下塗層を介して塗布されてもよい。

感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる為に増粘剤を用いてもよい。又、例えば硬膜剤の如く、反応性が早いために予め塗布液中に添加すると塗布する前にゲル化を起こすようなものについては、スタチックミキサー等を用いて塗布直前に混合するのが好ましい。

塗布法としては、2種以上の層を同時に塗布することの出来るエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用であるが、目的によってはバケット塗布も用いられる。又、塗布速度は任意に選ぶことができる。

本発明の感光材料は、本発明の感光材料を構成する乳剤層が感度を有しているスペクトル領域の電磁波を用いて露光できる。光源としては、自然光(日光)、タングステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、各種レー

ノール)、アスコルビン酸など単独もしくは組合せて用いることができる。

現像液には、その他公知の保恒剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ抑制剤などを含み、さらに必要に応じて溶解剤、色調剤、現像促進剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤など含んでもよい。

なお、現像主薬を感光材料中に含有されて、アルカリ浴中で処理する型のいわゆる主薬内蔵型感材にも本発明を適用することができる。

次に色素像を形成させる場合には、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液を用いる。発色現像主薬は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類を用いることができる。

カラー現像液はその他にアルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、およびリン酸塩のようなpH緩衝剤、ハロゲン塩、および有機カブリ防止剤、硬水軟化剤、保恒剤、ベンジルアルコール、エチレングリコールの如き有機溶剤、四級アンモニウム塩、アミンの如き現像促進剤などを含んで

ザー光、発光ダイオード光、電子線、X線、γ線、α線、などによって勵起された蛍光体から放出する光等、公知の光源のいずれをも用いることができる。

露光時間は通常カメラで用いられる1ミリ秒から1秒の露光時間は勿論、1マイクロ秒より短い露光、例えば陰極線管やキセノン閃光灯を用いて100ナノ秒～1マイクロ秒の露光を用いることもできるし、1秒以上より長い露光も可能である。該露光は連続的に行なわれても、間欠的に行なわれてもよい。

本発明の感光材料を現像処理するには、公知の方法が用いられる。処理温度は18℃から50℃の間で用いられ、目的に応じて、黑白写真処理、リス型現像処理あるいは色素像を形成すべきカラー写真処理のいずれも適用できる。

黑白写真処理は現像主薬としてジヒドロキシベンゼン類(例えばハイドロキノン)、3-ピラゾリドン(例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン)、アミノフェノール類(例えばN-メチル-p-アミノフェニール)、アスコルビン酸など単独もしくは組合せて用いてもよい。

カラー現像後の処理は通常、漂白処理される。漂白液は定着処理と同時に行ってもよく、別々でもよい。漂白剤としては、鉄(Ⅱ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(Ⅳ)、銅(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過硫酸類などが用いられる。

例えばフェロシアン化物、重クロム酸塩、鉄、コバルトの有機錯塩、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、過硫酸塩、過マンガン酸塩、などを用いることができる。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例-1

沃化銀2.5モル%を含み他は臭化銀からなる沃臭化銀乳剤を金及び硫黄増感法により最高高度まで化学熟成して、高感度沃臭化銀乳剤を得た。

次いで乳剤を等分して下記第1表の如く、本発明の化合物及び比較化合物を添加し、さらに硬膜剤としてホルマリンを、塗布助剤としてサポニン

をそれぞれ適量加えた。

これらの乳剤を下引剤のポリエステル支持体上に銀量が 3 g/m^2 になるよう均一塗布、乾燥して試料1~15を得た。

得られた試料の1組を5℃に設定した冷蔵庫内に他の2組をそれぞれ高温低湿下および高温高湿下(第1表)に5日間放置したのち、この3組を通常の方法でウェッジ露光した。ついでコダックD-72現像液で20℃4分間現像し定着、水洗後、センチメトリートした結果を第1表に示す。

表中の感度はカブリ濃度+0.5の濃度を得るに要する露光量の対数の逆数を用いて、比較試料を100とした相対感度で表し、カブリ値はベース濃度を差し引いた値で示した。

第1表から明らかなように、本発明に係る化合物が比較化合物に比して、苛酷な保存条件下に放置されてもカブリの発生を抑制し、感度の減少が小さいことがわかる。

以下余白

第1表

試料No.	カブリ防止剤	添加量 (mg/kg X 1モル)	自然放置・3日			65℃・RH50%・3日			50℃・RH80%・3日		
			カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ
1(比較)	なし	—	0.14	100	2.9	0.30	86	2.4	0.26	88	2.5
2(本発明)	例示-3	30	0.12	105	2.9	0.14	100	2.8	0.13	104	2.9
3 "	"	300	0.10	100	2.8	0.11	98	2.7	0.10	100	2.7
4 "	例示-5	30	0.10	112	3.0	0.12	108	3.0	0.12	110	2.8
5 "	"	300	0.08	102	2.9	0.09	100	2.8	0.09	102	2.9
6 "	例示-8	30	0.09	110	2.9	0.09	107	2.8	0.08	100	2.8
7 "	"	300	0.07	104	2.8	0.08	100	2.7	0.08	102	2.8
8 "	例示-15	30	0.11	105	3.0	0.14	104	3.0	0.12	102	2.9
9 "	"	300	0.08	100	2.9	0.11	102	3.0	0.10	100	2.9
10 "	例示-23	30	0.11	100	2.9	0.12	102	2.9	0.11	100	2.9
11 "	"	300	0.08	100	2.9	0.10	97	2.8	0.09	98	2.8
12(比較)	[a]	12	0.13	100	2.9	0.27	90	2.4	0.20	92	2.7
13 "	"	18	0.10	96	2.8	0.26	84	2.3	0.17	89	2.6
14 "	[b]	150	0.14	100	2.9	0.30	85	2.7	0.20	90	2.8
15 "	"	200	0.13	103	2.9	0.29	83	2.7	0.19	86	2.7

[注] [a]…1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

[b]…4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン

(以下の実施例においても同じ)

実施例 - 2

実施例 - 1 と同一の乳剤を用いて下記第 2 表に示すような試料を調製した。

得られた試料を実施例 - 1 と同様に高温高湿処理してから通常の方法でウェッジ露光したのち、下記に示す高温迅速現像液で 35℃、30 秒間の現像後、定着及び水洗してセンシトメトリした結果を第 2 表に示す。

高温迅速現像液処方(黑白写真感光材料用)

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.5g
ハイドロキノン	30g
無水亜硫酸ナトリウム	55g
水酸化カリウム	30g
硼 酸	10g
臭化カリウム	5g
5-ニトロインダゾール	0.25g
グルタルアルデヒド(25%液)	5g

水を加えて 1ℓ とする。

第 2 表

試料No.	カブリ防止剤	添加量 (mg/kg X 1モル)	自然放置・3日			65℃・RH50%・3日			50℃・RH80%・3日		
			カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ
16(比較)	なし	—	0.17	100	0.32	0.24	91	1.30	0.22	94	1.27
17 "	[a]	10	0.10	97	1.25	0.21	98	1.24	0.19	97	1.21
18 "	[b]	200	0.16	98	1.30	0.23	94	1.26	0.20	98	1.23
19 "	[c]	150	0.17	100	1.30	0.23	90	1.29	0.21	95	1.24
20(本発明)	例示-5	150	0.08	102	1.29	0.10	103	1.30	0.09	100	1.28
21 "	" 7	150	0.09	100	1.29	0.11	102	1.27	0.10	100	1.29
22 "	" 19	150	0.09	107	1.27	0.11	100	1.28	0.10	103	0.27
23 "	" 22	150	0.10	109	0.28	0.11	108	1.29	0.09	107	1.27

〔注〕〔c〕…5-ニトロベンゾイミダゾール

第2表から明らかなように、感光材料を苛酷な条件で保存し、高温、迅速処理用現像液で高温、迅速現像した場合にも本発明に係る化合物は比較化合物に比してカブリの発生とガンマの劣化が抑えられ、フィルム保存下での安定性が改良されていることがわかる。

なお、実施例-2で調製した試料のうち試料16、19、21及び23を用いて現像液中に溶出したカブリ防止剤による現像性を試験した。

比較試料19を $1\text{ m}^2/\text{g}$ 現像液当り処理してから、カブリ防止剤を含有しない比較試料16を現像した結果、フレッシュな現像液で処理したものに比較して8%の感度減少があったのに対して、本発明に係る試料21及び23を同様に処理したものは感度減少はみられなかった。

実施例-3

セルローストリアセートフィルム支持体上に下記に示す組成の各層を順に設けて多層カラー感光材料試料24(比較)を作製した。

第1層:ハレーション防止層

$$3 \times 10^{-5} \text{ モル}$$

増感色素Ⅱ …… 銀1モルに対して

$$1.2 \times 10^{-5} \text{ モル}$$

カプラーF …… 銀1モルに対して

$$0.0125 \text{ モル}$$

カプラーC …… 銀1モルに対して

$$0.0016 \text{ モル}$$

トリクレジルホスフェート塗布量

$$0.2 \text{ cc/m}^2$$

第5層:中間層

第2表と同じ

第6層:緑感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀:4モル%

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$

銀塗布量 …… 1.0 g/m^2

増感色素Ⅲ …… 銀1モルに対して

$$3 \times 10^{-5} \text{ モル}$$

増感色素Ⅳ …… 銀1モルに対して

$$1 \times 10^{-5} \text{ モル}$$

カプラーB …… 銀1モルに対して

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

第2層:中間層

ゼラチン層

第3層:赤感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀:5モル%

平均粒径 $0.5\mu\text{m}$

銀塗布量 …… 1.79 g/m^2

増感色素Ⅱ …… 銀1モルに対して

$$6 \times 10^{-5} \text{ モル}$$

増感色素Ⅱ …… 銀1モルに対して

カプラーA …… 銀1モルに対して 0.06 モル

カプラーC …… 銀1モルに対して 0.003 モル

カプラーD …… 銀1モルに対して 0.003 モル

トリクレジルホスフェート塗布量

$$0.3 \text{ cc/m}^2$$

第4層:赤感性高感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀:4モル%

平均粒径 $0.7\mu\text{m}$

銀塗布量 …… 1.4 g/m^2

増感色素Ⅰ …… 銀1モルに対して

$$0.08 \text{ モル}$$

カプラーM …… 銀1モルに対して

$$0.008 \text{ モル}$$

カプラーD …… 銀1モルに対して

$$0.0015 \text{ モル}$$

トリクレジルホスフェート塗布量

$$1.4 \text{ cc/m}^2$$

第7層:緑感性高感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀:5モル%

平均粒径 $0.75\mu\text{m}$

銀塗布量 …… 1.6 g/m^2

増感色素Ⅲ …… 銀1モルに対して

$$2.5 \times 10^{-5} \text{ モル}$$

増感色素Ⅳ …… 銀1モルに対して

$$0.8 \times 10^{-5} \text{ モル}$$

カプラーB …… 銀1モルに対して

$$0.02 \text{ モル}$$

カプラーM …… 銀1モルに対して

$$0.003 \text{ モル}$$

トリクレジルホスフェート塗布量

0.8cc/m²

第8層：イエローフィルター層

ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀を含むゼラチン層。

第9層：青感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀：6モル％
 平均粒径0.70μm
 銀塗布量……0.5g/m²

カプラーY……銀1モルに対して

0.125モル

トリクレジルホスフェート塗布量

0.3cc/m²

第10層：青感性高感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 沃化銀：6モル％
 平均粒径0.8μm
 銀塗布量……0.6g/m²

カプラーY……銀1モルに対して

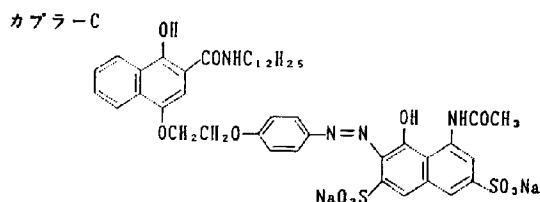
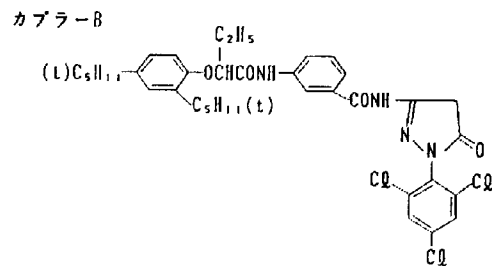
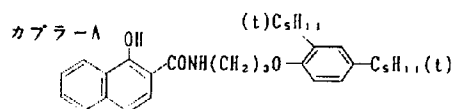
0.04モル

トリクレジルホスフェート塗布量

0.1cc/m²

ロ-3,3'-ジ-(γ-スルホプロピル)オキサカルボシ
 アニンヒドロキシド・ナトリウム塩

増感色素Ⅳ：アンヒドロ-5,6,5',6'-テトラクロ
 ロ-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ(β-(β-(γ-スルホ
 プロボキシ)エトキシ)エチルイミダゾロカルボ
 シアニンヒドロキシド・ナトリウム塩



第11層：保護層

ポリメチルメタアクリレート粒子(直径
 1.5μm)を含むゼラチン層を塗布。

各層のカプラーはトリクレジルホスフェートと
 酢酸エチルの溶液にカプラーを添加し、乳化剤と
 してp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
 を加えて加熱溶解後、加熱した10%ゼラチン溶液
 と混合し、コロイドミルで乳化したものを使用し
 た。

各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤や界
 面活性剤を添加した。

以上の如くして作製した試料を試料24とした。

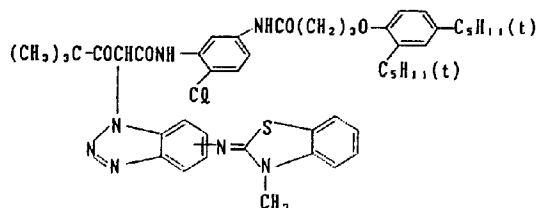
試料を作るのに用いた化合物。

増感色素Ⅰ：アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-3,3'-
 ジ-(γ-スルホプロピル)-9-エチル-チアカルボシ
 アニンヒドロキシド・ピリジウム塩

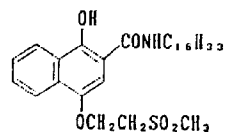
増感色素Ⅱ：アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ(γ-
 スルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボ
 シアニンヒドロキシド・トリエチルアミン塩

増感色素Ⅲ：アンヒドロ-9-エチル-5,5'-ジクロ

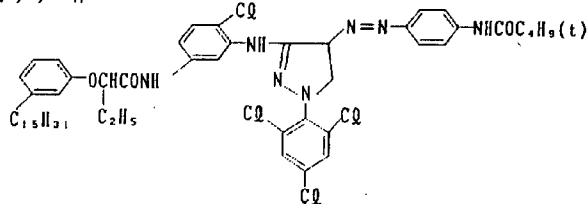
カプラーD



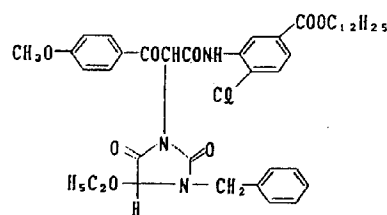
カプラーF



カプラーM



カプラーY



前記のハロゲン化銀乳剤である第3層及び第4層の赤感性層と第6層、第7層の緑感性層はいつでも増感色素を添加してのちに公知の安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当たり3g及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モル当たり10mg添加して安定化したものである。

次の青感性乳剤層の第9層及び第10層は、カプラーYを添加する前に、比較化合物および本発明の化合物を下記第3表の如く添加してから調整して重層塗布してものである。

得られた多層のカラー感光材料を実施例-1と同様に保存性試験のための高温高湿下処理を行ってから、通常のウェッジ露光をしてのち下記のカラー処理を行った。

処理工程〔処理温度38℃〕	処理時間
発色現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒

塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
水酢酸	10.0g

水を加えて1ℓとし、アンモニウム水を用いてpH6.0に調整する。

〔定着液〕

チオ酢酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.6g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。

〔安定化液〕

ホルマリン(37%水溶液)	1.5ml
コニダックス(小西六写真工業株式会社製)	7.5ml

水を加えて1ℓとする。

第3表は青感性層におよぼす保存試験の結果を示したもので、この結果からも本発明に係る化合物が経日による写真特性の劣化がなく減感性の少ないカプラー抑制効果を得られることがわかる。

水 洗	3分15秒
安 定 化	1分30秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の如くである。

〔発色現像液〕

4-アミノ-3-メチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸 3ナトリウム塩(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて1ℓとする。

〔漂白剤〕

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム	

また、第4表は漂白処理に要する時間を示したもので、この結果から、本発明の化合物は比較の化合物と比べて脱銀性の劣化がないことがわかる。

以下余白

第3表

試料No.	カブリ防止剤	添加量		青感層の経時写真特性								
		〔mg/AgX1モル〕		自然放置・3日			65℃・RH50%・3日			50℃・RH80%・3日		
		第10層	第11層	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ	カブリ	感度	ガンマ
24(比較)	なし	—	—	0.41	100	0.59	0.63	89	0.57	0.55	91	0.58
25 "	[a]	—	30	0.30	98	0.64	0.50	89	0.62	0.48	92	0.63
26 "	"	15	15	0.27	95	0.67	0.47	87	0.64	0.40	90	0.65
27 "	"	25	25	0.25	84	0.69	0.44	86	0.63	0.39	84	0.64
28 "	[b]	150	150	0.40	100	0.60	0.60	90	0.58	0.50	92	0.60
29(本発明)	例示-13	—	300	0.27	105	0.65	0.29	104	0.65	0.28	105	0.64
30 "	" 13	60	60	0.25	103	0.66	0.27	105	0.66	0.26	102	0.65
31 "	" 13	150	150	0.25	100	0.67	0.26	97	0.67	0.25	99	0.66
32 "	" 16	—	300	0.28	109	0.65	0.30	100	0.66	0.29	104	0.65
33 "	" 16	60	60	0.27	105	0.66	0.28	102	0.67	0.27	100	0.66
34 "	" 16	150	150	0.24	103	0.67	0.27	99	0.66	0.25	100	0.66
35 "	" 23	150	150	0.24	107	0.68	0.26	103	0.67	0.24	106	0.67

第4表

試料No.	カブリ防止剤	添加量		イエロー濃度	
		〔mg/AgX1モル〕		漂白処理時間	
		第10層	第11層	38℃, 2分	38℃, 4分
24(比較)	なし	—	—	1.30	1.30
25 "	[a]	—	30	1.33	1.30
26 "	"	15	15	1.33	1.31
27 "	"	25	25	1.35	1.32
28 "	[b]	150	150	1.30	1.30
30(本発明)	例示-13	60	60	1.29	1.27
31 "	" 13	150	150	1.29	1.28
33 "	" 16	60	60	1.27	1.26
34 "	" 16	150	150	1.28	1.27
35 "	" 23	150	150	1.27	1.27

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように本発明によれば、苛酷な保存条件に置かれてもカブリの発生、あるいは感度の減少、ガンマの低下、現像時に現像液中に溶出するカブリ抑制剤による現像抑制などのないハロゲン化銀写真感光材料が得られ、且カラー感光材料の脱銀性を劣化させることがない。

出願人 小西六写真工業株式会社

手 続 補 正 書

昭和60年10月31日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第164875号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社 (電話 0425-83-1521)

特 許 部

4. 補正命令の日付

自 発

60.11.27

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

発明の詳細な説明を次の如く補正する。

頁	行	補正前	補正後
56	8	増感色素Ⅱ	増感色素Ⅰ
56	10	対して	対して 3×10^{-5} モル
56	15	0.3cc/m ²	0.3ml/m ²
56	7	チオ酢酸	チオ硫酸